

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2005

(43) Date de la publication internationale  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/007435 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 31/18, C07C 253/10, 255/04, C07F 15/04

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002191

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2003 (11.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/08904 15 juillet 2002 (15.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz, F-69192 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAL-LAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 145, cours du Docteur Long, F-69003 Lyon (FR). DIDILLON, Blaise [FR/FR]; 11, impasse des Glycines, F-69340 Francheville (FR). MARION, Philippe [FR/FR]; 140, route du Buye, F-69390 Vernaison (FR). BOURGEOIS, Damien [FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Industrielles, 85, rue des Frères Perret, F-69190 Saint Fons (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

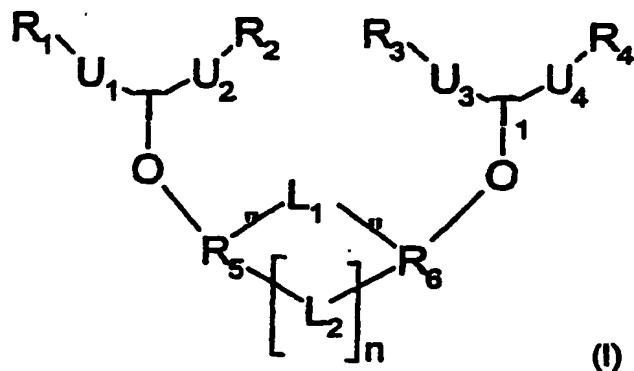
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds comprising at least one nitrile function. It concerns more particularly hydrocyanation of diolefins such as butadiene or substituted olefins such as alkenenitriles like pentenenitriles. The inventive method is characterized in that the reaction is carried out in the presence of a metal complex catalyst including a transition metal such as nickel and an organic ligand.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènesnitriles comme les pentenenitriles.

Selon le procédé de l'invention la réaction est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur complexe métallique comprenant un métal de transition comme le nickel et un ligand organique, correspondant à la formule générale (I) dans laquelle T, T<sub>1</sub> identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>, U<sub>4</sub> identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical de formule NR dans laquelle R désigne un radical monovalent alkyle, aryle, cycloalkyle, sulfonyle ou carbonylé, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent un groupe aryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et/ou un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, substitués ou non ; n est un nombre entier ou égal à 0 ou 1.

WO 2004/007435 A3



— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises*

(88) **Date de publication du rapport de recherche internationale:** 22 avril 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte... Application No

PCT/... 02191

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/18 C07C253/10 C07C255/04 C07F15/04

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 01/014392 A (GRINBERG VITALI ARKAD EVICH ;KULOVA TAT JANA L VOVNA (RU); STEPANO) 1 March 2001 (2001-03-01) page 1, lines 25-30 page 3, lines 13-17 page 3, line 31 - page 4, line 8 page 5, lines 1-13 page 6, lines 1-7 page 12, lines 10-14</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-11, 19-21, 23,24
Y		12-18,22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2003

Date of mailing of the international search report

05.03.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. application No

PCT/FR03/02191

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 069 267 A (TAM WILSON) 30 May 2000 (2000-05-30)  column 1, lines 11-49 column 3, line 50 - column 4, line 12 column 4, lines 32-55	1-4,6, 8-11,23, 24
Y	-----	5,7, 12-22
Y	US 5 360 938 A (BABIN JAMES E ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) column 3, lines 56-62 column 4, lines 40-46 column 11, lines 37-66 column 12, lines 13-35 column 13, lines 46-55 column 14, lines 15-23 examples 6,44	1-24
Y	----- US 6 020 516 A (FOO THOMAS ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) * colonnes 2-4, formules III, IV, VII, VIII * column 12, lines 35-67 claims	1,4-11, 19-21
Y	----- WO 96/11182 A (DU PONT) 18 April 1996 (1996-04-18) page 1, line 10 - page 4, line 23 page 6, line 34 - page 9, line 2 claims; examples 5-12,14-16	1,4-18, 22
X	----- EP 0 518 241 A (MITSUBISHI CHEM IND) 16 December 1992 (1992-12-16) page 4, lines 44-52 * page 10, ligne 20-35 (structs. 20, 21) * * page 21, ligne 36-46 (struct. 73) * * page 23, ligne 25-35 (struct. 80) * claims 4,9	23,24
Y	-----	1-24
X	----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PLESHAKOV, M. G. ET AL: "Thermal stabilization of polypropylene" XP002242264 accession no. STN Database accession no. 70:68955 * abrégé, structures* & KHIMICHESKIE VOLOKNA (1968), (6), 70-1, -----	23
	----- -/-	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 83/02191

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ORUDZHEVA, I. M. ET AL: "Phosphorus- and sulfur-containing compounds as additives to polypropylene and cellulose acetate butyrate "etrol"" XP002242265 accession no. STN Database accession no. 68:115380 * abrégé, structures* & NEFTEPERERABOTKA I NEFTEKHIMIYA (MOSCOW, RUSSIAN FEDERATION) (1967), (9), 28-30, -----	23
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; AKHMEDZADE, D. A. ET AL: "Stabilization of polypropylene" XP002242266 accession no. STN Database accession no. 65:91373 * abrégé, structures* & AZERBAIDZHANSKII KHIMICHESKII ZHURNAL (1966), (1), 70-6, -----	23
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KULIEV, A. M. ET AL: "Preparation of sulfur-and phosphorus-containing mixtures that improve the properties of oils" XP002242267 accession no. STN Database accession no. 61:3507 * abrégé, structures* & AZERBAIDZHANSKII KHIMICHESKII ZHURNAL (1963), (3), 63-8, -----	23
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KULIEV, A. M.: "Synthesis of organic compounds as additives for improving the quality of lubricating oils" XP002242268 accession no. STN Database accession no. 60:67371 * abrégé, structures* & NEFTEKHIM., AKAD. NAUK TURKM. SSR (1963) 179-203, -----	23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/FR 03/02191

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**see supplementary sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**1-24 (in part)****Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

ISR FR 03/02191

## Continuation of Box I.2

## Claims: -

The present claims 1, 2 and 23 relate to a very wide variety of compounds/methods. However, support (PCT Article 6) and/or disclosure (PCT Article 5) have been found for only a very limited number of the claimed compounds/products/devices/methods. In the present case, the claims so lack support and the disclosure of the invention in the application is so limited that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire scope claimed.

Moreover, said claims contain so many options and possible permutations and the resulting lack of clarity (PCT Article 6) is so great that a meaningful search of the subject matter of the claims is also impossible.

Furthermore, all of the ligands of the examples (A-G) are inconsistent with the set of claims *as a whole* since they lack residue R5 defined directly or by reference in all of the claims.

As a result, the search has been restricted to the parts of the claims that are supported and disclosed and appear to be clear, namely the parts that relate to the compounds/methods defined as follows:

- Compounds (claim 23): a diphosphite ligand of formula (I), based on the structures of claim 2 and the structures explicitly mentioned in claims 3/24, where (i)  $T, T1 = P$ , (ii)  $R1-R4$  *identical* = an optionally substituted *aromatic or cycloaliphatic* radical including one or two optionally fused rings and optionally including one or more *heteroatoms, namely N or O*, radicals  $R1 + R2$  and  $R3 + R4$  are optionally linked by a *covalent bond*, (iii)  $U1-U4 = O$ , (iv)  $R5, R6$  *identical* = an optionally substituted aryl group, *namely 1,2-phenylene or 1,2-naphthylene when n = 0 and L1 = S, or alternatively 1,2-phenylene, (v) n = 0 or 1, (vi) L1 = S, >SO2, >SiR9R10, >C=O, >P(O)R12 when n = 0, see claim 2, substructures 1-9, (vii) only combinations L1 / L2 = >C=O / CH2, >C=O / >C=O, O / CR14R15 when n = 1, see claim 2, substructures 10-12, (viii) R9, R10, R12-R15 as defined.*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

- Method (claims 1, 2): the metallic element for the compounds useful within the above restrictions is *only nickel*; clarity: substitution by an R17 group is considered to be *optional* in every free position.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. In the event of the application being pursued in the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search could be carried out during the examination procedure before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), with the proviso that the problems that led to the statement under PCT Article 17(2) are resolved.

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely

1. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) T, T1 = P, (ii) R1-R4 are identical and = an optionally substituted aromatic or cycloaliphatic radical including one or or two optionally fused rings and optionally including one or more heteroatoms, namely N or O, radicals R1 + R2 and R3 + R4 are optionally linked by a covalent bond, (iii) U1-U4 = O, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted aryl group, namely 1,2-phenylene or 1,2-naphthylene, (v) n = 0, (vi) L1 = S; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructures 1, 3 and 4).

2. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 0, (vi) L1 =  $>SO_2$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 2).

3. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 0, (vi) L1 =  $>SiR_9R_{10}$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 5).

4. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 0, (vi) L1 =  $>C=O$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated

olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructures 6-8).

5. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 0, (vi) L1 =  $>P(O)R12$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 9).

6. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 1, (vi) L1 =  $>C=O$ , (vii) L2 =  $>CH2$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 10).

7. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 1, (vi) L1 =  $>C=O$ , (vii) L2 =  $>C=O$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 11).

8. Claims 1-24 (in part)

in so far as they relate to a diphosphite ligand of formula (I), where (i) to (iii) are as defined above, (iv) R5, R6 are identical and = an optionally substituted 1,2-phenylene group, (v) n = 1, (vi) L1 = O, (vii) L2 =  $>CR14R15$ ; a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated olefins catalysed by nickel using said ligand (see claim 2, generalisation of substructure 12).

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 03/02191

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0114392	A	01-03-2001		AU 6779000 A BR 0013556 A CA 2376294 A1 CN 1370177 T CZ 20020501 A3 DE 60006144 D1 EP 1218389 A1 JP 2003507582 T PL 353637 A1 SK 2182002 A3 WO 0114392 A1	19-03-2001 09-04-2002 01-03-2001 18-09-2002 12-06-2002 27-11-2003 03-07-2002 25-02-2003 01-12-2003 04-06-2002 01-03-2001
US 6069267	A	30-05-2000		AU 8589698 A AU 8589798 A TW 531540 B TW 536542 B WO 9906416 A1 WO 9906418 A1 US 6031120 A	22-02-1999 22-02-1999 11-05-2003 11-06-2003 11-02-1999 11-02-1999 29-02-2000
US 5360938	A	01-11-1994		AT 133584 T AU 2507792 A BG 98488 A BR 9206391 A CA 2116098 A1 CN 1071431 A ,B DE 69208093 D1 DE 69208093 T2 DK 600020 T3 EP 0600020 A1 ES 2085644 T3 IL 102873 A JP 2966094 B2 JP 7502488 T KR 136357 B1 MX 9300660 A1 OA 9887 A PT 100797 A WO 9303839 A1 US 5491266 A MX 9204825 A1 ZA 9206289 A	15-02-1996 16-03-1993 28-02-1995 01-03-1995 04-03-1993 28-04-1993 14-03-1996 13-06-1996 09-04-1996 08-06-1994 01-06-1996 20-05-2001 25-10-1999 16-03-1995 25-04-1998 31-01-1994 15-09-1994 29-10-1993 04-03-1993 13-02-1996 01-02-1993 03-03-1993
US 6020516	A	01-02-2000		US 6171997 B1 DE 69813233 D1 DE 69813233 T2 EP 1000020 A1 WO 9906355 A1 ZA 9806374 A	09-01-2001 15-05-2003 11-12-2003 17-05-2000 11-02-1999 17-01-2000
WO 9611182	A	18-04-1996		US 5512696 A AT 176665 T BR 9509494 A CA 2200303 A1 CN 1159799 A ,B DE 69507819 D1 DE 69507819 T2 EP 0784610 A1	30-04-1996 15-02-1999 14-10-1997 18-04-1996 17-09-1997 25-03-1999 12-08-1999 23-07-1997

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 93/02191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9611182	A	ES	2129234 T3	01-06-1999
		JP	10506911 T	07-07-1998
		KR	257363 B1	15-05-2000
		WO	9611182 A1	18-04-1996
		US	5663369 A	02-09-1997
-----				
EP 0518241	A 16-12-1992	BR	9202222 A	02-02-1993
		DE	69213567 D1	17-10-1996
		DE	69213567 T2	13-02-1997
		EP	0518241 A2	16-12-1992
		JP	3416956 B2	16-06-2003
		JP	5178779 A	20-07-1993
		KR	218841 B1	01-09-1999
		KR	221353 B1	15-03-2000
		SG	42940 A1	17-10-1997
		US	5391801 A	21-02-1995
		US	5235113 A	10-08-1993
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/02191

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01J31/18 C07C253/10 C07C255/04 C07F15/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01/014392 A (GRINBERG VITALI ARKAD EVICH ; KULOVA TAT JANA L VOVNA (RU); STEPANO) 1 mars 2001 (2001-03-01) page 1, ligne 25-30 page 3, ligne 13-17 page 3, ligne 31 - page 4, ligne 8 page 5, ligne 1-13 page 6, ligne 1-7 page 12, ligne 10-14	1-11, 19-21, 23,24
Y	----- -/-	12-18,22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.03.04

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Goebel, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/P[REDACTED]/02191

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 069 267 A (TAM WILSON) 30 mai 2000 (2000-05-30)  colonne 1, ligne 11-49 colonne 3, ligne 50 - colonne 4, ligne 12 colonne 4, ligne 32-55	1-4,6, 8-11,23, 24
Y	-----	5,7, 12-22
Y	US 5 360 938 A (BABIN JAMES E ET AL) 1 novembre 1994 (1994-11-01) colonne 3, ligne 56-62 colonne 4, ligne 40-46 colonne 11, ligne 37-66 colonne 12, ligne 13-35 colonne 13, ligne 46-55 colonne 14, ligne 15-23 exemples 6,44	1-24
Y	----- US 6 020 516 A (FOO THOMAS ET AL) 1 février 2000 (2000-02-01) * colonnes 2-4, formules III, IV, VII, VIII * colonne 12, ligne 35-67 revendications	1,4-11, 19-21
Y	----- WO 96/11182 A (DU PONT) 18 avril 1996 (1996-04-18) page 1, ligne 10 - page 4, ligne 23 page 6, ligne 34 - page 9, ligne 2 revendications; exemples 5-12,14-16	1,4-18, 22
X	----- EP 0 518 241 A (MITSUBISHI CHEM IND) 16 décembre 1992 (1992-12-16) page 4, ligne 44-52 * page 10, ligne 20-35 (structs. 20, 21) * * page 21, ligne 36-46 (struct. 73) * * page 23, ligne 25-35 (struct. 80) * revendications 4,9	23,24
Y	-----	1-24
X	----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PLESHAKOV, M. G. ET AL: "Thermal stabilization of polypropylene" XP002242264 accession no. STN Database accession no. 70:68955 * abrégé, structures* & KHIMICHESKIE VOLOKNA (1968), (6), 70-1, -----	23
	-/-	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 88/02191

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ORUDZHEVA, I. M. ET AL: "Phosphorus- and sulfur-containing compounds as additives to polypropylene and cellulose acetate butyrate "etrol" XP002242265 accession no. STN Database accession no. 68:115380 * abrégé, structures* &amp; NEFTEPERERABOTKA I NEFTEKHIMIYA (MOSCOW, RUSSIAN FEDERATION) (1967), (9), 28-30,</p> <p>-----</p>	23
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; AKHMEDZADE, D. A. ET AL: "Stabilization of polypropylene" XP002242266 accession no. STN Database accession no. 65:91373 * abrégé, structures* &amp; AZERBAIDZHANSKII KHMICHESKII ZHURNAL (1966), (1), 70-6,</p> <p>-----</p>	23
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KULIEV, A. M. ET AL: "Preparation of sulfur-and phosphorus-containing mixtures that improve the properties of oils" XP002242267 accession no. STN Database accession no. 61:3507 * abrégé, structures* &amp; AZERBAIDZHANSKII KHMICHESKII ZHURNAL (1963), (3), 63-8,</p> <p>-----</p>	23
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KULIEV, A. M.: "Synthesis of organic compounds as additives for improving the quality of lubricating oils" XP002242268 accession no. STN Database accession no. 60:67371 * abrégé, structures* &amp; NEFTEKHIM., AKAD. NAUK TURKM. SSR (1963) 179-203,</p> <p>-----</p>	23

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale n°  
FR 03/02191

### Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1.  Les revendications n°<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
  
2.  Les revendications n°<sup>os</sup> se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
**voir suite des renseignements PCT/ISA/210**
  
3.  Les revendications n°<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

### Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

**voir feuille supplémentaire**

1.  Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°<sup>os</sup>
  
4.  Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°<sup>os</sup> 1-24 (en part)

Remarque quant à la réserve

Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.  
 Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No. PCT/FR 03/02191

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA 210

### Suite du cadre I.2

#### Revendications nos.: -

Les revendications 1, 2, 23 présentes ont trait à une très grande variété de composés/procédés. Un fondement au sens de l'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés/produits/dispositifs/méthodes revendiqués(e)s. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible.

De plus, lesdites revendications contiennent tant d'options et de permutations possibles que le manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT qui s'en suit, est d'une importance telle qu'une recherche significative de l'objet des revendications devient également impossible.

De plus, tous les ligands exemplifiés A-G présentent une contradiction vis-à-vis le jeu des revendications \*\*en sa totalité\*\* car ils manquent le résidu R5 défini directement ou par référence dans tous les revendications.

Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé et qui apparaissent être claires, c'est à dire les parties ayant trait aux composés/procédés définis comme suit:

- composés (rev. 23): un ligand \*\*diphosphite\*\* du formulaire (I), basé sur les substructures de la rev. 2 et les structures explicites de les revs. 3/24, avec (i) \*\*T, T1 = P\*\*, (ii) R1-R4 \*\*identiques\*\* = un radical \*\*aromatique ou cycloaliphatique\*\* substitué ou non et comprenant un ou \*\*deux\*\* cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs \*\*hétéroatomes étant N ou O\*\*, les radicaux R1+R2 et R3+R4 pouvant être reliés entre eux \*\*par une liaison covalente\*\*, (iii) \*\*U1-U4 = O\*\*, (iv) R5, R6 \*\*identiques\*\* = un groupe aryle \*\*étant 1,2-phenylène ou 1,2-naphthylène quand n = 0 et L1 = S\*\* sinon \*\*étant 1,2-phenylène\*\*, substitué ou non, (v) n = 0 ou 1, (vi) \*\*L1 = S, >S02, >SiR9R10, >C=O, >P(O)R12 quand n = 0\*\*, voir rev. 2, substructures 1-9 (vii) \*\*seulement combinaisons L1 / L2 = >C=O / CH<sub>2</sub>, >C=O / >C=O, O / CR14R15 quand n = 1\*\*, voir rev. 2, substructures 10-12, (viii) \*\*R9, R10, R12-R15\*\* comme définis.

- procédé (revs. 1, 2): l'élément métallique pour les composés utilisables selon les limitations ci-dessus étant \*\*seulement le

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No. PCT/FR 03 02191

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICIES SUR PCT/ISA/ 210

nickel\*\*; clarté: la substitution par un groupe R17 est considérée \*\*optionnel\*\*, a chaque position libre.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No. PCT/FR. 03/02191

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

### 1. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du formule (I) avec (i) T, T<sub>1</sub> = P, (ii) R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> identiques = un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non et comprenant un ou deux cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes étant N ou O, les radicaux R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>+R<sub>4</sub> pouvant être reliés entre eux par une liaison covalente, (iii) U<sub>1</sub>-U<sub>4</sub> = O, (iv) R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques = un groupe aryle étant 1,2-phenylène ou 1,2-naphthylène, substitué ou non, (v) n = 0, (vi) L<sub>1</sub> = S; un procédé d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique catalysé par le nickel utilisant ce ligand. (Voir revendication 2, généralisation des substructures 1, 3 et 4)

---

### 2. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du formule (I) avec (i)-(iii) comme défini ci-dessus, (iv) R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non, (v) n = 0, (vi) L<sub>1</sub> = >SO<sub>2</sub>; un procédé d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 2)

---

### 3. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du formule (I) avec (i)-(iii) comme défini ci-dessus, (iv) R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non, (v) n = 0, (vi) L<sub>1</sub> = >SiR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>; un procédé d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 5)

---

### 4. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du formule (I) avec (i)-(iii) comme défini ci-dessus, (iv) R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non, (v) n = 0, (vi) L<sub>1</sub> = >C=O; un procédé d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation des substructures 6-8)

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No. PCT/FR 03 02191

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

### 5. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du  
formule (I) avec (i)-(iii) comme defini ci-dessus, (iv) R5,  
R6 identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non,  
(v) n = 0, (vi) L1 =  $>P(0)R12$ ; un procédé d'hydrocyanation  
des oléfines à insaturation éthylénique catalysé par le  
nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 9)

---

### 6. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du  
formule (I) avec (i)-(iii) comme defini ci-dessus, (iv) R5,  
R6 identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non,  
(v) n = 1, (vi) L1 =  $>C=O$ , (vii) L2=  $>CH2$ ; un procédé  
d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique  
catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 10)

---

### 7. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du  
formule (I) avec (i)-(iii) comme defini ci-dessus, (iv) R5,  
R6 identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non,  
(v) n = 1, (vi) L1 =  $>C=O$ , (vii) L2=  $>C=O$ ; un procédé  
d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique  
catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 11)

---

### 8. revendications: 1-24 (en part)

pour autant qu'ils concernent un ligand diphosphite du  
formule (I) avec (i)-(iii) comme defini ci-dessus, (iv) R5,  
R6 identiques = un groupe 1,2-phenylène, substitué ou non,  
(v) n = 1, (vi) L1 = 0, (vii) L2=  $>CR14R15$ ; un procédé  
d'hydrocyanation des oléfines à insaturation éthylénique  
catalysé par le nickel utilisant ce ligand.

(Voir revendication 2, généralisation de la substructure 12)

---

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/03/02191

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0114392	A	01-03-2001	AU 6779000 A BR 0013556 A CA 2376294 A1 CN 1370177 T CZ 20020501 A3 DE 60006144 D1 EP 1218389 A1 JP 2003507582 T PL 353637 A1 SK 2182002 A3 WO 0114392 A1	19-03-2001 09-04-2002 01-03-2001 18-09-2002 12-06-2002 27-11-2003 03-07-2002 25-02-2003 01-12-2003 04-06-2002 01-03-2001
US 6069267	A	30-05-2000	AU 8589698 A AU 8589798 A TW 531540 B TW 536542 B WO 9906416 A1 WO 9906418 A1 US 6031120 A	22-02-1999 22-02-1999 11-05-2003 11-06-2003 11-02-1999 11-02-1999 29-02-2000
US 5360938	A	01-11-1994	AT 133584 T AU 2507792 A BG 98488 A BR 9206391 A CA 2116098 A1 CN 1071431 A ,B DE 69208093 D1 DE 69208093 T2 DK 600020 T3 EP 0600020 A1 ES 2085644 T3 IL 102873 A JP 2966094 B2 JP 7502488 T KR 136357 B1 MX 9300660 A1 OA 9887 A PT 100797 A WO 9303839 A1 US 5491266 A MX 9204825 A1 ZA 9206289 A	15-02-1996 16-03-1993 28-02-1995 01-03-1995 04-03-1993 28-04-1993 14-03-1996 13-06-1996 09-04-1996 08-06-1994 01-06-1996 20-05-2001 25-10-1999 16-03-1995 25-04-1998 31-01-1994 15-09-1994 29-10-1993 04-03-1993 13-02-1996 01-02-1993 03-03-1993
US 6020516	A	01-02-2000	US 6171997 B1 DE 69813233 D1 DE 69813233 T2 EP 1000020 A1 WO 9906355 A1 ZA 9806374 A	09-01-2001 15-05-2003 11-12-2003 17-05-2000 11-02-1999 17-01-2000
WO 9611182	A	18-04-1996	US 5512696 A AT 176665 T BR 9509494 A CA 2200303 A1 CN 1159799 A ,B DE 69507819 D1 DE 69507819 T2 EP 0784610 A1	30-04-1996 15-02-1999 14-10-1997 18-04-1996 17-09-1997 25-03-1999 12-08-1999 23-07-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9611182	A	ES 2129234 T3 JP 10506911 T KR 257363 B1 WO 9611182 A1 US 5663369 A	01-06-1999 07-07-1998 15-05-2000 18-04-1996 02-09-1997
EP 0518241	A 16-12-1992	BR 9202222 A DE 69213567 D1 DE 69213567 T2 EP 0518241 A2 JP 3416956 B2 JP 5178779 A KR 218841 B1 KR 221353 B1 SG 42940 A1 US 5391801 A US 5235113 A	02-02-1993 17-10-1996 13-02-1997 16-12-1992 16-06-2003 20-07-1993 01-09-1999 15-03-2000 17-10-1997 21-02-1995 10-08-1993